

NGHIÊN CỨU LOẠI BỎ NITƠ BẰNG QUÁ TRÌNH KHỬ NITRAT: THỰC NGHIỆM QUY MÔ PHÒNG THÍ NGHIỆM

RESEARCH OF REMOVING NITROGEN BY DENITRIFICATION: EXPERIMENT AT LABORATORY SCALE

Phan Thị Kim Thủy*, Trần Hà Quân, Trần Văn Quang

Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam¹

*Tác giả liên hệ / Corresponding author: kimthuybk@gmail.com

(Nhận bài / Received: 01/12/2022; Sửa bài / Revised: 18/3/2023; Chấp nhận đăng / Accepted: 20/3/2023)

Tóm tắt - Nghiên cứu loại bỏ nitơ bằng quá trình khử nitrat được thực hiện với nước thải nhân tạo sử dụng glucose làm nguồn cacbon cho quá trình khử. Tỷ lệ C/N (COD/N-NO₃⁻) của nước thải nhân tạo được sử dụng trong nghiên cứu nằm trong khoảng 6 ÷ 11 (theo khối lượng). Kết quả thực nghiệm với tải trọng vận hành khoảng 0,24 ÷ 0,26 gCOD/gMLVSS.ngày ở pH 7 ÷ 8,5 và nhiệt độ 29,6 ÷ 31,4°C cho thấy: (1) Quá trình khử nitrat diễn ra chủ yếu trong 1,5 giờ đầu và sau 100 phút vận hành nồng độ N-NO₃⁻ ở tất cả các mẻ phản ứng hầu như giảm không đáng kể; (2) Tốc độ khử nitrat có thể đạt 21,57 ÷ 22,21 mgN/l.h (TB 21,92); (3) Tốc độ khử nitrat riêng đạt 5,8 ÷ 6,26 mgN/gVSS.h (TB 6,1) và (4) Lượng cacbon (COD) tiêu thụ cho mỗi mg N-NO₃⁻ được loại bỏ nằm trong khoảng 4,46 ÷ 6,5 mgCOD/mg N (TB 5,71).

Từ khóa - Bùn hoạt tính; thiếu khí; khử nitrat; tốc độ khử nitrat; tỷ lệ C/N

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, việc loại bỏ nitơ khỏi nước thải càng được quan tâm khi những tác động xấu của chất dinh dưỡng (nitơ) với nguồn tiếp nhận ngày một gia tăng. Với các nhà máy xử lý nước thải, việc loại bỏ chất dinh dưỡng (đặc biệt nitrat) trong thiết kế và vận hành là một thách thức lớn.

Khi nguồn tiếp nhận có nồng độ nitơ vượt qui chuẩn sẽ gây ảnh hưởng lớn đến con người và hệ sinh thái. Đặc biệt đây là nguyên nhân làm thiếu hụt oxy hòa tan trong nguồn nước, làm chết cá và gây phú dưỡng nguồn nước [1, 2, 3]. Trong nguồn nước, tảo có thể bị kích thích phát triển khi nồng độ nitơ vô cơ cao hơn 0,05mg/l và một số loài cá trong thủy vực sẽ bị gây độc cấp tính khi nồng độ amoniac lớn hơn 0,2 mg/l. Ô nhiễm nitrat trong nguồn nước và sự quan tâm đến các công nghệ loại bỏ nitrat ngày một gia tăng do những ảnh hưởng xấu đến sức khỏe liên quan đến nitrat trong nước uống và những lo ngại về chất lượng nước bị suy giảm. Tiêu chuẩn nước uống do Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (EPA) đặt ra, đối với nitrat là 10 mg/l dưới dạng nitro-nitrat. Cộng đồng Kinh tế Châu Âu có tiêu chuẩn là 50 mg/l dưới dạng nitrat (11,3 mg/l N-NO₃⁻) [1, 4, 5].

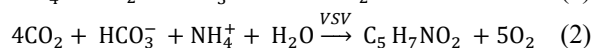
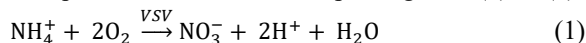
Trong xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học, nitơ được loại bỏ ra khỏi nước thải bằng quá trình sinh hóa hiếu khí (quá trình bùn hoạt tính), sau đó là quá trình nitrat hóa và cuối cùng là khử nitrat. Với quá trình bùn hoạt tính, nitơ được loại bỏ cùng quá trình oxy hóa chất hữu cơ theo tỷ lệ C:N:P ≈ 100:5:1 (theo khối lượng). Quá trình nitrat hóa

Abstract - The study of nitrogen removal by denitrification was carried out with artificial wastewater using glucose as a carbon source for denitrification. The C/N ratio (COD/N-NO₃⁻) of the artificial wastewater used in this study was in the range of 6 to 11 (by mass). The experiment results with operating load in range 0.24 - 0.26 gCOD/gMLVSS.day at pH 7 - 8.5 and temperature 29.6 - 31.4°C showed that: (1) The denitrification process took mainly in the first 1.5 hours of operation and after 100 minutes, the concentration of N-NO₃⁻ in all batches of reactions almost decreased insignificantly; (2) The denitrification rate can reach 21.57 - 22.21 mgN/l.h (average 21.92); (3) The specific denitrification rate was 5.8 - 6.26 mgN/gVSS.h (average 6.1) and (4) The amount of carbon consumed per mg of N-NO₃⁻ removed was within in the range of 4.46 - 6.5 mgCOD/mgN (average 5.71).

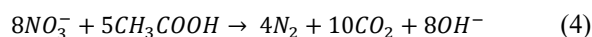
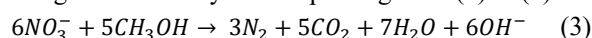
Key words - Activated sludge; anoxic; denitrification; denitrification rate; C/N ratio

được sử dụng để loại bỏ amoni khi nồng độ amoni trong nước thải sau khi xử lý bằng quá trình bùn hoạt tính vẫn cao hơn qui chuẩn cho phép. Sau quá trình nitrat hóa nhằm xử lý amoni đảm bảo theo quy định thì quá trình khử nitrat sẽ được xem xét nhằm đảm bảo nồng độ nitơ (nitrat) trong nước thải sau xử lý đảm bảo quy chuẩn xả thải cho phép.

Quá trình oxy hai bước: (i) Ion amoni bị oxy hóa thành nitrit và (ii) nitrit bị oxy hóa thành nitrat được thực hiện trong quá trình nitrat hóa. Vi sinh vật tham gia vào quá trình nitrat hóa là nhóm vi sinh vật tự dưỡng hiếu khí. Phương trình tổng quát của quá trình được thể hiện tại phương trình (1) và (2).



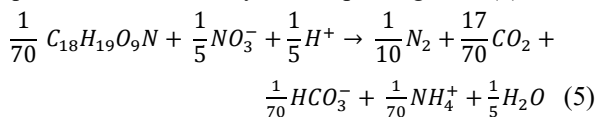
Khử nitrat là quá trình sinh hóa biến đổi nitrat thành khí N₂ trong môi trường không có oxy hòa tan (thiếu khí - anoxic). Trong quá trình khử nitrat, vi sinh vật cần có chất khử (thường là chất hữu cơ) và nitrat là chất oxy hóa cho quá trình. Phần lớn vi sinh vật nhóm *Denitrifier* cho quá trình khử thuộc loại dị dưỡng, sử dụng nguồn cacbon hữu cơ để xây dựng tế bào ngoài phần sử dụng cho phản ứng khử nitrat. Nếu chất khử là metanol hoặc axit axetic thì phản ứng khử nitrat xảy ra theo phương trình (3) & (4):



Nếu chất khử là một chất hữu cơ có khả năng phân hủy

¹ The University of Danang - University of Science and Technology, Danang, Vietnam (Phan Thi Kim Thuy, Tran Ha Quan, Tran Van Quang)

sinh học nhanh từ nước thải có công thức là $C_{18}H_{19}O_9N$ [3] thì quá trình khử nitrat xảy ra theo phương trình (5):



Vi sinh vật dị dưỡng thiếu khí là nhóm sinh vật chính tham gia vào quá trình khử nitrat. Tốc độ phát triển của nhóm vi sinh vật này bị ảnh hưởng lớn bởi điều kiện môi trường. Với quá trình khử, tốc độ khử phụ thuộc vào nồng độ chất khử, đặc biệt là dạng hay nồng độ của chất hữu cơ được cấp cho quá trình. Chất hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học nhanh tham gia vào quá trình sẽ làm tăng tốc độ khử nitrat. Ngoài ra, tốc độ khử còn bị chi phối bởi cả thông số DO và nhiệt độ [3, 5, 6].

Kết quả nghiên cứu từ các tài liệu liên quan [3, 7, 8] cho thấy, tốc độ khử nitrat tăng dần khi sử dụng chất khử là các chất hữu cơ từ quá trình phân hủy nội sinh, từ nước thải hoặc từ các hợp chất metanol, axit acetic, glucose,... Cả chất hữu cơ và nitrat đều bị tiêu thụ trong quá trình khử nitrat và tỷ lệ C/N (COD/N- NO_3^- hoặc theo BOD/N- NO_3^-) sẽ thể hiện cho mức độ tiêu thụ này. Chất hữu cơ chủ yếu được sử dụng vào quá trình oxy hóa nitrat, nitrit thành khí N_2 , quá trình phát triển sinh khối vi sinh vật.

Với mục đích bước đầu nghiên cứu tốc độ khử nitrat với mẫu nước thải nhân tạo qui mô phòng thí nghiệm (PTN) bằng nguồn carbon cho quá trình khử là glucose làm cơ sở cho việc triển khai các nghiên cứu tiếp theo với nước thải thực trong điều kiện thực tiễn. Nghiên cứu được thực hiện tại PTN bằng bể phản ứng theo mẻ. Các nội dung nghiên cứu được triển khai lần lượt: (i) Vận hành bùn hoạt tính thích nghi với quá trình khử; (ii) Vận hành mô hình và xác định tốc độ khử nitrat riêng.

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Vật liệu

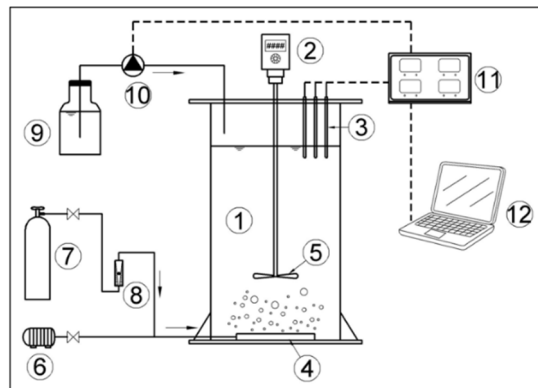
Mô hình bể phản ứng hình trụ thể tích 40 lít có hệ thống khuấy trộn và hệ thống quan trắc tự động (DO, pH) được sử dụng trong quá trình nghiên cứu (Hình 1). Để duy trì nồng độ DO đảm bảo cho pha hiếu khí tạo NO_3^- cho quá trình khử và cung cấp N_2 cho pha thiếu khí trong giai đầu của quá trình khử nitrat, hệ thống cấp khí được lắp đặt theo bể phản ứng bao gồm các đĩa tản khí và thiết bị cấp khí. pH cho các quá trình được duy trì trong khoảng giá trị tối ưu được điều chỉnh bằng thiết bị cung cấp kiềm và axit.

Bùn hoạt tính được sử dụng trong nghiên cứu có nồng độ $3 \div 4$ g MLVSS/L và được nuôi tại PTN.

Mẫu nước cho các thử nghiệm khử nitrat được tạo ra từ thử nghiệm nitrat hóa theo [6, 9] trên cùng một bể phản ứng để tránh hạn chế của cơ chất trong các thử nghiệm khử nitrat. Nước thải nhân tạo với C/N $\approx 4 \div 8$ được dùng cho quá trình nitrat hóa trước các thử nghiệm khử được tạo ra từ glucose ($C_6H_{12}O_6$) và amoni clorua (NH_4Cl) có bổ sung thêm thành phần đa lượng và vi lượng. Thành phần này bao gồm: 107 mg NH_4Cl (28 mg N), 90 mg $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 40 mg $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (8mg P), 36 mg KCl, 14 mg $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 1mg chiết xuất nấm men và 0,3 mL dung dịch nguyên tố vi lượng cho 1 lít nước thải nhân tạo. Trong mỗi lít dung dịch nguyên tố vi lượng sẽ chứa 1,5g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$,

10g EDTA, 0,15g H_3BO_3 , 0,12g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 0,03g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 0,06g $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, 0,18g KI, 0,12g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ và 0,15g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ [3, 6]. Đối với quá trình khử nitrat, cơ chất carbon dùng cho các thử nghiệm là dung dịch glucose với nồng độ COD tương ứng là 40g/l.

Để điều chỉnh và duy trì pH trong khoảng $7,0 \div 8,5$ cho quá trình sinh hóa, tại mỗi mẻ vận hành, dung dịch HCL 0,1M và Na_2CO_3 0,1M đã được sử dụng trong các thực nghiệm.



Hình 1. Sơ đồ mô hình thực nghiệm

Chú thích:

- | | |
|---------------------------|------------------------------|
| ① Bể Phản ứng | ⑦ Bình khí N_2 |
| ② Thiết bị khuấy | ⑧ Lưu lượng kế |
| ③ Đầu đo pH, DO, nhiệt độ | ⑨ Bình chứa dung dịch kiềm |
| ④ Đĩa tản khí | ⑩ Bơm định lượng kiềm |
| ⑤ Cánh khuấy | ⑪ Thiết bị phân tích dữ liệu |
| ⑥ Bơm cấp khí | ⑫ Máy tính ghi dữ liệu |

2.2. Phương pháp

Với mục đích đánh giá tốc độ khử tối đa và tốc độ khử riêng với nguồn carbon là glucose, các nội dung nghiên cứu đã thực hiện bao gồm:

Vận hành thích nghi quá trình khử nitrat: Nước thải cho việc vận hành thích nghi quá trình khử nitrat được tạo ra bằng cách thực hiện quá trình nitrat hóa trước mỗi mẻ vận hành trong cùng một bể phản ứng. Theo đó, để tạo mẫu nước thải cho quá trình khử, quá trình nitrat hóa đã được thực hiện trước mỗi thử nghiệm khử bao gồm: Vận hành bể phản ứng với tải trọng khoảng $0,24 \div 0,26$ g COD/g MLVSS.ngày bằng nước thải nhân tạo có tỷ lệ C/N $\approx 4 \div 8$. Các bước chính bao gồm: (1) Nạp bùn hoạt tính vào bể với nồng độ $3 \div 4$ g MLVSS/L, sục khí và kết hợp khuấy trộn (100 vòng/phút) nhằm xáo trộn đều bùn hoạt tính và nước thải cũng như giữ DO ổn định ($2 \div 4$ mg/L); (2) Tiến hành nạp nước thải, trong quá trình nạp vẫn duy trì khuấy trộn và sục khí; (3) Vận hành và theo dõi sự thay đổi về DO, pH, nhiệt độ cũng như lượng kiềm cấp để duy trì pH trong khoảng $7,5 \div 8$ khi pH giảm do quá trình nitrat hóa [6, 9]; Trong quá trình vận hành, theo dõi khi pH ngừng giảm, tiến hành đo nhanh nồng độ $N-NH_4^+$ trong bể phản ứng để xác định thời điểm kết thúc quá trình nitrat. Quá trình này kết thúc khi pH ngừng giảm và kết quả đo nhanh nồng độ $N-NH_4^+$ trong bể phản ứng < 1 mg/L. Kết thúc quá trình nitrat, mẫu nước và mẫu bùn hoạt tính sẽ được lấy và phân tích các thông số: pH, độ kiềm, COD, $N-NH_4^+$, $N-NO_2^-$, $N-NO_3^-$ đối với mẫu nước và phân tích MLSS, MLVSS đối với mẫu bùn trước khi chuyển sang quá trình khử nitrat. Tùy thuộc vào tỷ lệ C/N trong nước thải nhân tạo được nạp vào bể phản ứng mà

khoảng thời gian cho quá trình nitrat hóa là khác nhau và thường nằm trong khoảng 4-5 h [9].

Sau quá trình nitrat hóa, nồng độ $N-NO_3^-$ trong bể phản ứng đạt khoảng $20 \div 30 \text{ mg/l}$ và bắt đầu chuyển sang quá trình khử với cơ chất cho quá trình khử là glucose. Mỗi mẻ được vận hành theo thứ tự: Khi quá trình nitrat hóa kết thúc, hệ thống cấp khí (O_2) được tắt để chuyển sang điều kiện thiếu khí cho quá trình khử; Hệ thống khuấy trộn vẫn duy trì với tốc độ 100 vòng/phút để có sự xáo trộn đều giữa bùn hoạt tính và cơ chất; Để đảm bảo điều kiện thiếu khí cho quá trình khử là DO trong bể phản ứng khoảng $0,1 \div 0,2 \text{ mg/l}$, hệ thống cấp khí N_2 được bật nhằm đưa khí N_2 vào bể phản ứng và làm giảm nồng độ oxy trong bể. Sau khi điều kiện thiếu khí được đảm bảo (DO: $0,1 \div 0,2 \text{ mg/l}$), hệ thống cấp khí N_2 được tắt và tiến hành thêm dung dịch glucose vào bể phản ứng sao cho COD trong bể phản ứng đạt khoảng 200 mg/l . Theo dõi và duy trì hệ thống sau khi nạp nguồn cacbon cho quá trình khử là glucose trong vòng 4 giờ. Sau 4 giờ vận hành quá trình khử ở mỗi mẻ, tiến hành xả nước - nạp và vận hành mẻ thích nghi mới với qui trình tương tự. Thời điểm bắt đầu và kết thúc mỗi mẻ của quá trình khử nitrat, tiến hành lấy mẫu phân tích các thông số pH, độ kiềm, COD, $N-NO_3^-$ với mẫu nước và MLSS, MLVSS với mẫu bùn. Quá trình vận hành thích nghi kết thúc khi hiệu suất loại bỏ $N-NO_3^-$ trong các mẻ vận hành đã ổn định và nồng độ $N-NO_3^-$ cuối các mẻ thay đổi không đáng kể.

Xác định tốc độ khử nitrat và tốc độ khử nitrat riêng bằng nguồn cacbon là glucose: Vận hành bể phản ứng bằng nước thải sau quá trình nitrat hóa có nồng độ $N-NO_3^-$ trong khoảng $30 \div 50 \text{ mg/l}$ cho mỗi tỷ lệ COD/ $N-NO_3^-$ (C/N) lần lượt nằm trong khoảng $10 \div 11$; $8 \div 9$ và $6 \div 7$; Với mỗi tỷ lệ vận hành 3 mẻ và tải trọng vận hành trong quá trình khử ở các mẻ dao động trong khoảng $0,24 \div 0,26 \text{ gCOD/gMLVSS.ngày}$. Vận hành tương tự qui trình thích nghi và quá trình nitrat hóa được thực hiện trước để tạo ra nước thải cho quá trình khử. Để đảm bảo tỷ lệ C/N tại mỗi mẻ của quá trình khử lần lượt nằm trong khoảng $10 \div 11$; $8 \div 9$ và $6 \div 7$, cần điều chỉnh nồng độ $N-NO_3^-$ đạt được cuối quá trình nitrat hóa tương ứng bằng cách giữ nguyên tải vận hành nằm trong khoảng $0,24 \div 0,26 \text{ g COD/g MLVSS.ngày}$ và điều chỉnh tỷ lệ C/N trong mẫu nước thải nhân tạo đầu vào của quá trình nitrat hóa lần lượt là $6 \div 7$; $5 \div 6$ và $4 \div 5$.

Tại mỗi mẻ vận hành: Các thông số DO, nhiệt độ và pH được quan trắc tự động; Mẫu nước được lấy với tần suất 20 phút/lần và phân tích COD, $N-NO_2^-$, $N-NO_3^-$ cho đến khi sự thay đổi $N-NO_3^-$ là không đáng kể. Kết thúc mẻ vận hành, lấy mẫu và đo pH, độ kiềm, COD, $N-NO_2^-$, $N-NO_3^-$ trước khi tiến hành lắng - xả. Sau quá trình lắng - xả, mẻ mới sẽ được vận hành tiếp theo với quy trình tương tự. Thời gian vận hành quá trình khử từ 2 ÷ 4h tùy vào nồng độ $N-NO_3^-$ ban đầu.

Các thông số chất lượng nước và bùn quan trắc: Nhiệt độ, pH và DO được xác định bằng các thiết bị đo nhanh; Thông số độ kiềm, COD, $N-NO_2^-$ và $N-NO_3^-$ đối với mẫu nước và MLSS, MLVSS đối với mẫu bùn được phân tích và đo đạc theo các phương pháp chuẩn [10]. Bảng 1 thể hiện danh mục các thiết bị và phương pháp được sử dụng trong nghiên cứu.

Tốc độ khử nitrat tối đa và tốc độ khử nitrat riêng được lập luận, tính toán từ số liệu có được của các thực nghiệm. Độ tin cậy được đánh giá dựa trên việc so sánh các kết quả có được từ nghiên cứu với các kết quả nghiên cứu đã được

công bố trong các tài liệu có liên quan [3, 6, 11-19].

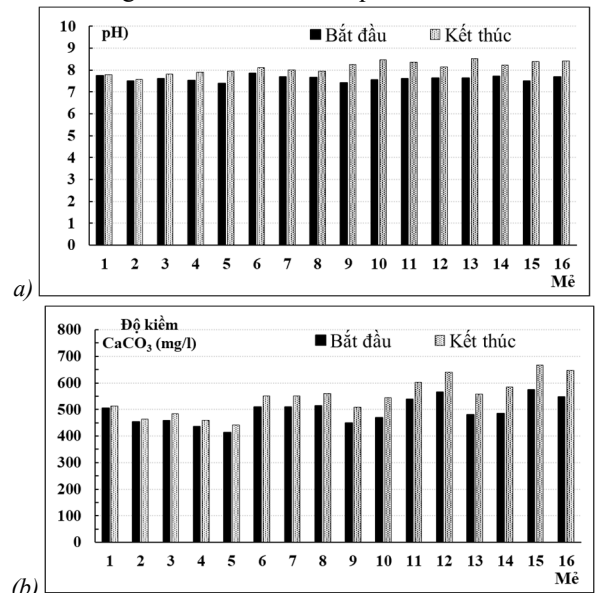
Bảng 1. Danh mục thiết bị đo và phương pháp sử dụng

TT	Thông số	Thiết bị/Phương pháp
1	Nhiệt độ	54-Series Light Industrial Electrode
2	pH	Eco Sense pH 10A
3	DO	Easy Sense O2 21
4	MLSS	SMEWW 2540
5	MLVSS	SMEWW 2540
6	COD	SMEWW 5220
7	$N-NO_3^-$	SMEWW 4500 - NO_3^-
8	$N-NO_2^-$	SMEWW 4500 - NO_2^-

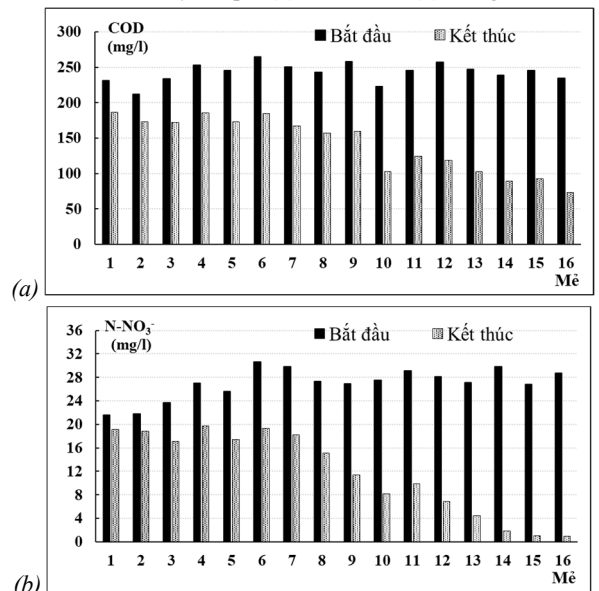
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Sự thích nghi bùn hoạt tính với quá trình khử nitrat.

Hình 2 và Hình 3 thể hiện giá trị bắt đầu và kết thúc của các thông số pH, độ kiềm, COD, $N-NO_3^-$ trong 16 mẻ vận hành thích nghi bùn hoạt tính với quá trình khử nitrat.



Hình 2. Sự thay đổi pH (a) và độ kiềm (b) trong 16 mẻ



Hình 3. Sự thay đổi giá trị COD (a) và $N-NO_3^-$ (b) trong 16 mẻ

Kết quả vận hành thích nghi cho thủy:

Về pH và độ kiềm: pH thời điểm bắt đầu khoảng từ 7,4 ÷ 7,9 (7,61 ± 0,12) và độ kiềm (theo CaCO₃) bắt đầu khoảng 413 ÷ 575 mg/l (494,4 ± 47,1). Sau 4h vận hành, độ kiềm và pH đều tăng ở các mẻ. Cụ thể pH tăng và nằm trong khoảng từ 7,6 ÷ 8,5 (8,12 ± 0,28), độ kiềm tăng và nằm trong khoảng 442 ÷ 667 mg/l (548,6 ± 68,5). Độ kiềm và pH đều tăng ở thời điểm kết thúc của mỗi mẻ là do sự khử hợp chất nitrat (NO₃⁻) đã diễn ra và giải phóng khí carbonic (CO₂), hình thành OH⁻ (theo phương trình (3) và (5)).

Giá trị N-NO₃⁻ và COD: Sau mỗi chu kỳ vận hành, giá trị N-NO₃⁻ giảm khoảng 11 ÷ 96 % so với thời điểm bắt đầu (21,6 ÷ 30,6 mg/l), COD giảm 20 ÷ 69 % so với thời điểm ban đầu (212,2 ÷ 265,1 mg/l). Xem xét quá trình khử tại 16 mẻ vận hành: 7 mẻ đầu có mức giảm N-NO₃⁻ thấp (< 40%) và đã tăng dần ở các mẻ tiếp theo, mức giảm N-NO₃⁻ đã tăng nhanh và dần ổn định (> 90%) ở 03 mẻ cuối.

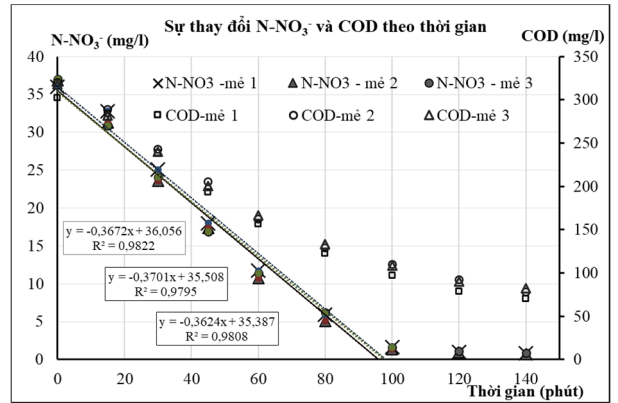
Kết quả thực nghiệm vận hành thích nghi đã chỉ ra, việc tăng độ kiềm và pH; Hiệu quả loại bỏ N-NO₃⁻ đã tăng dần trong 16 mẻ thích nghi từ khoảng 11% đến hơn 90% và ổn định ở 3 mẻ cuối cho thấy hệ vi khuẩn dị dưỡng trong điều kiện thiếu khí (hệ vi khuẩn khử nitrat) đã ổn định và thích nghi. Hệ vi khuẩn dị dưỡng này đã có khả năng khử nitrat thành khí N₂ [6].

3.2. Tốc độ khử nitrat với nguồn các bon là glucose

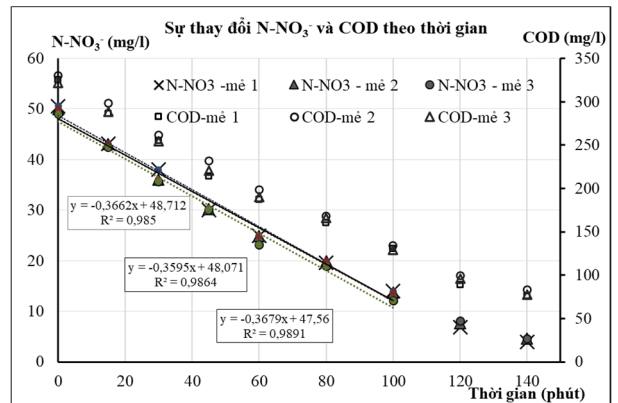
Kết quả phân tích nồng độ N-NO₃⁻ và COD theo thời gian tại các mẻ ở các tỷ lệ COD/N-NO₃⁻ trong khoảng 10 ÷ 11; 8 ÷ 9 và 6 ÷ 7 lần lượt được trình bày trong các Hình 4, 5, 6 và kết quả phân tích về độ kiềm ở thời điểm ban đầu và sau 90 phút khử, lượng kiềm được tạo ra trên mỗi miligam N-NO₃⁻ được loại bỏ trong các mẻ của quá trình khử được tính toán và trình bày tại Bảng 2.

Bảng 2. Độ kiềm tại thời điểm bắt đầu – sau 90 phút khử và lượng kiềm tạo ra trên mỗi mg N-NO₃⁻ được loại bỏ trong các mẻ phản ứng

Tỷ lệ COD/ N-NO ₃ ⁻	Mẻ	Độ kiềm (CaCO ₃ mg/l)		Lượng kiềm tạo ra/N giảm (mgCaCO ₃ /mgN)
		Bắt đầu	Sau 90 phút	
10 ÷ 11	1	441	545	3,58
	2	464	571	3,62
	3	451	554	3,56
8 ÷ 9	1	486	610	3,61
	2	493	620	3,57
	3	468	593	3,53
6 ÷ 7	1	501	634	3,64
	2	476	604	3,52
	3	474	607	3,6



Hình 5. Sự suy giảm N-NO₃⁻ và COD trong 3 mẻ ở tỷ lệ COD/N-NO₃⁻ trong khoảng 8 ÷ 9 theo thời gian

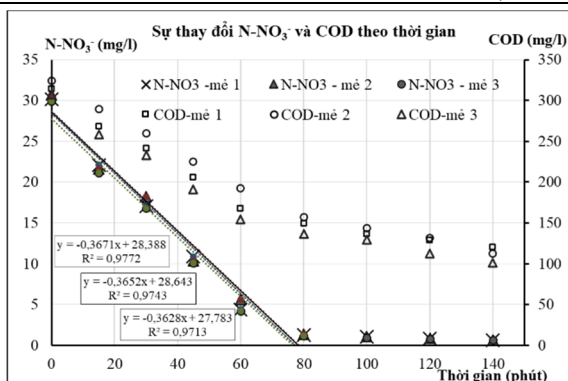


Hình 6. Sự suy giảm N-NO₃⁻ và COD trong 3 mẻ ở tỷ lệ COD/N-NO₃⁻ trong khoảng 6 ÷ 7 theo thời gian

Kết quả cho thấy, khi vận hành với tải trọng trong khoảng 0,24 ÷ 0,26 gCOD/gMLVSS.ngày, N-NO₃⁻ ở thời điểm ban đầu có nồng độ trong khoảng 29,9 ÷ 50,5 mg/l, trong 80 ÷ 120 phút đầu, giá trị này giảm rất nhanh. Tương tự với COD, thời điểm ban đầu COD nằm trong khoảng 302 ÷ 330 mg/l, trong khoảng 80 ÷ 120 phút đầu tiên, giá trị này giảm nhanh và sau đó giảm dần với thời gian còn lại.

Với tỷ lệ C/N nằm trong khoảng 10 ÷ 11, sau 80 phút thực hiện quá trình khử, mức giảm N-NO₃⁻ là không đáng kể và hiệu suất đạt 95,6 ÷ 96,1%; Với tỷ lệ C/N nằm trong khoảng 8 ÷ 9, sau 100 phút thực hiện quá trình khử, mức giảm N-NO₃⁻ là không đáng kể và hiệu suất đạt 95,4 ÷ 96,3%; Với tỷ lệ C/N nằm trong khoảng 6 ÷ 7, sau 120 phút thực hiện quá trình khử, mức giảm N-NO₃⁻ là không đáng kể và hiệu suất đạt 83,5 ÷ 86,4%;

Trong quá trình khử nitrat, tốc độ khử nitrat sẽ thể hiện tốc độ chuyển nitrat (NO₃⁻) thành khí N₂. Tốc độ khử nitrat phụ thuộc vào tỷ lệ tăng trưởng riêng và tăng trưởng tối đa của vi khuẩn dị dưỡng thiếu khí (vi khuẩn khử nitrat), phụ thuộc vào hệ số năng suất của vi khuẩn dị dưỡng thiếu khí và hằng số bán bão hòa của nitrat. Ngoài ra, tốc độ này còn phụ thuộc vào nồng độ nitrat cũng như nồng độ của vi khuẩn dị dưỡng thiếu khí có trong bể phản ứng. Theo các tài liệu liên quan [3, 4, 6, 20], ở cùng điều kiện môi trường (nhiệt độ, DO, pH) và cùng loại cơ chất sử dụng thì tốc độ khử có được ở mỗi mẻ là khó thay đổi nếu bể phản ứng theo mẻ (SBR) được lựa chọn để triển khai trong các thực nghiệm. Kết quả đo đạc có được tuyến tính theo hàm bậc nhất ở nồng độ nitrat giảm theo thời gian và tốc độ khử nitrat được xác



Hình 4. Sự suy giảm N-NO₃⁻ và COD trong 3 mẻ ở tỷ lệ COD/N-NO₃⁻ trong khoảng 10 ÷ 11 theo thời gian

định bằng cách sử dụng phương pháp hồi quy tuyến tính. Từ thực nghiệm có được tốc độ khử nitrat tại các mẻ đạt khoảng $21,57 \div 22,21$ mgN/l.h ($21,92 \pm 0,19$).

Kết quả tính toán tốc độ khử nitrat riêng tại các mẻ đạt $5,8 \div 6,26$ mg N/gVSS.h ($6,1 \pm 0,13$). So với các tài liệu và công trình liên quan [3, 5, 6, 11, 13], các kết quả có được từ thực nghiệm là chấp nhận được do các thực nghiệm được triển khai trong các điều kiện là khác nhau hoàn toàn. Và so với các nghiên cứu liên quan về quá trình khử nitrat [6, 11 – 19] trong phạm vi điều kiện môi trường cho quá trình thiếu khí (DO & pH) là đảm bảo và loại cơ chất dùng cho quá trình khử là glucose, kết quả tính toán có được về tốc độ khử nitrat và tốc độ khử nitrat riêng là khác nhau. Giải thích cho sự khác nhau này, các nghiên cứu liên quan đã chỉ ra khi triển khai các thực nghiệm nghiên cứu ở các điều kiện khác nhau, phần sinh khối có hoạt tính có trong tổng sinh khối bùn là có sự khác nhau đáng kể. Thêm vào đó, quá trình khử nitrat ngoài ảnh hưởng bởi các điều kiện môi trường thì sẽ bị ảnh hưởng trực tiếp loại cơ chất (nguồn cacbon) cho quá trình khử. Xem xét đồng thời với nguồn cacbon là glucose trong các mẻ, kết quả tính toán về lượng cacbon (COD) được sử dụng cho mỗi mg N-NO₃⁻ được loại bỏ nằm trong khoảng $4,46 \div 6,5$ mgCOD/mgN ($5,71 \pm 0,47$). Số liệu tính toán so với [11, 13, 21, 22] là hoàn toàn chấp nhận được với nguồn cacbon là hợp chất có khả năng phân hủy sinh học nhanh như glucose.

Đồng thời xem xét lượng kiềm tạo ra trong quá trình khử nitrat, các kết quả được trình bày trong Bảng 2 cho thấy, lượng kiềm tạo ra ở các mẻ đạt $3,52 \div 3,64$ mg CaCO₃/mgN ($3,58 \pm 0,04$). So với tài liệu liên quan [2, 3, 5, 6, 20], kết quả có được là phù hợp và có thể chấp nhận trong các thực nghiệm với quá trình khử nitrat.

4. Kết luận và kiến nghị

Thực nghiệm loại bỏ nitơ trong nước thải nhân tạo bằng quá trình khử nitrat với nguồn cacbon cho quá trình khử là glucose, tải trọng vận hành khoảng $0,24 \div 0,26$ gCOD/gMLVSS.ngày) và tỷ lệ COD/N-NO₃⁻ trong khoảng $6 \div 11$ cho thấy: (1) Quá trình khử nitrat diễn ra chủ yếu trong 1,5 giờ đầu và sau 100 phút vận hành giá trị N-NO₃⁻ ở tất cả các mẻ hầu như giảm không đáng kể; (2) Tốc độ khử nitrat có thể đạt $21,57 \div 22,21$ mgN/L.h ($21,92 \pm 0,19$); (3) Tốc độ khử nitrat riêng đạt $5,8 \div 6,26$ mg N/gVSS.h ($6,1 \pm 0,13$) và (4) Lượng cacbon (COD) tiêu thụ cho mỗi mg N-NO₃⁻ được loại bỏ nằm trong khoảng $4,46 \div 6,5$ mgCOD/mg N ($5,71 \pm 0,47$).

Kết quả có được từ thực nghiệm có thể sử dụng tham khảo cho các nghiên cứu liên quan tiếp theo cũng như các nghiên cứu ứng dụng về quá trình khử nitrat loại bỏ hoàn toàn nitơ có trong nước thải bằng phương pháp sinh học. Tại Việt Nam, việc tiếp tục triển khai các nghiên cứu về ứng dụng quá trình khử nitrat nhằm loại bỏ nitơ trong xử lý nước thải là rất cần thiết khi đặc điểm nước thải đô thị và nước thải một số ngành công nghiệp tại Việt Nam chứa nồng độ các chất dinh dưỡng cao. Các nghiên cứu được triển khai nhằm hướng đến tái sử dụng nước thải và quản lý nước thải bền vững tại Việt Nam.

Lời cảm ơn: NCS Phan Thị Kim Thủy được tài trợ bởi [Nhà tài trợ] thuộc tập đoàn Vingroup và hỗ trợ bởi Chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), Viện Nghiên cứu Đứ

liệu lớn (VinBigdata), mã số [VINIF.2022.TS.130].

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Dave Wall, MPCA, *Nitrogen in Waters: Forms and Concerns - Nitrogen in Minnesota Surface Waters*, Minnesota Pollution Control Agency, 2013.
- [2] WEF, Biological Nutrient Removal Processes, *Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants: Manual of Practice No 11*, Water Environment Federation; 2009.
- [3] Metcalf & Eddy, Inc, *Wastewater engineering treatment and reuse (Fourth Edition)*, The McGraw Hill Companies, 2003.
- [4] Water Environment Federation, *American Society of Civil Engineers, Environmental and Water resource Institute, Biological nutrient removal Operation in Wastewater treatment plants Biological nutrient removal Operation in Wastewater treatment plants*, Manual of Practice No.29, McGraw-Hill; 2005.
- [5] B. H. Sorensen and S. E. Jorgensen, *The removal of Nitrogen compounds from wastewater*, Elsevier Science Publishers B.V, 1993.
- [6] M. C. M. V. Loosdrecht, P. H. Nielsen, C. M. Lopez-Vazquez, and D. Brdjanovic, *Experimental Methods in Wastewater Treatment*, IWA Publishing, 2016.
- [7] M. Henze, P. Harremones, J. L. C. Jansen, and E. Arvin, *Wastewater treatment. Biological and chemical processes*, Berlin, Germany, 2002.
- [8] L. V. Cat, *Treatment of wastewater rich in Nitrogen and Phosphorus*, Publishing House for Science and Technology, 2007.
- [9] P. T. K. Thuy, T. V. Quang, "A Research on Ammonium Transformation by Activated Sludge Process With Nitrification: Experiment at Laboratory Scale". *The University of Danang - Journal of Science and Technology*, vol. 20, no. 3, pp. 12–17, 2022.
- [10] *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, Seventeenth Edition*, Washington, DC, 2004.
- [11] J. C. Akunna, C. Bizeau, and R. Moletta, "Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: Glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol", *Water Res.*, vol. 27, no. 8, pp 1303–1312, 1993.
- [12] Y. C. Chiu and M. S. Hsieh, "Determination of optimal COD/nitrate ratio for biological denitrification", *Int Biodeterior Biodegrad.*, vol. 51, no. 1, pp 43–49, 2003.
- [13] A. Onnis-Hayden and A. Z. Gu, "Comparisons of Organic Sources for Denitrification: Biodegradability, Denitrification Rates, Kinetic Constants and Practical Implication for Their Application in WWTPs", *Proc Water Environ Fed.*, no. 17, pp 253–257, 2008.
- [14] E. Liwarska-bizukojc, M. Bizukojc, and S. Ledakowicz, "Denitrification in the Activated Sludge Systems", *Int Conf Environmental (Bio)Technologies*, no. 3, pp 101–108, 2012.
- [15] Y. Mokhayeri, R. Riffat, S. Murthy, W. Bailey, I. Takacs, and C. Bott, "Balancing yield, kinetics and cost for three external carbon sources used for suspended growth post-denitrification", *Water Science and Technology*, vol. 60, no. 10, pp 2485–2491, 2009.
- [16] Y. Mokhayeri et al., "Characterizing denitrification kinetics at cold temperature using various carbon sources in lab-scale sequencing batch reactors", *Water Sci Technol.*, vol. 58, no. 1, pp233–238, 2008.
- [17] A. Pala and Ö. Bölükbaş, "Evaluation of kinetic parameters for biological CNP removal from a municipal wastewater through batch tests", *Process Biochem.*, vol. 40, no. 2, pp 629–635, 2005.
- [18] D. Bilanovic, P. Battistoni, F. Cecchi, P. Pavan, and J. Mata-Alvarez, "Denitrification under high nitrate concentration and alternating anoxic conditions", *Water Res.*, vol. 33, no. 15, pp 3311–3320, 1999.
- [19] L. Foglar and F. Briški, "Wastewater denitrification process - the influence of methanol and kinetic analysis", *Process Biochem.*, vol. 39, no. 1, pp 93–103, 2003.
- [20] M. H. Gerardi, *Wastewater Microbiology: Nitrification and denitrification in the activated sludge process*, Wastewater Microbiology Series, 2002.
- [21] M. Henze, G. H. Kristensen, and R. Strube, "Rate-capacity characterization of wastewater for nutrient removal processes", *Water Sci Technol.*, vol. 29, no. 7, pp 101–107, 1994.
- [22] M. Prentice, "Sweetening up the Process: Experience with corn syrup for enhanced denitrification at the Henrico County WRF", 2nd External Carbon Source WERF, Washington, DC, 2007.